



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation:

C 11 d 1/65

D 06 I 1/12

Anmeldungsdatum:

24. Januar 1966, 18 ¼ Uhr

Prioritäten:

Deutschland, 26. Januar und  
14. Juni 1965 (R 39737 IVa/23 e,  
R 40864 IVa/23 e)

Gesuch bekanntgemacht:

29. Januar 1971

## HAUPTPATENTGESUCH

REWO Chemische Fabrik GmbH, Steinau (Kr. Schlüchtern, Deutschland)

## Verfahren zur Veredlung von Textilien

Wolfgang Benjamin Reinisch, Kingston-on-Thames (Großbritannien), Dr. Wilhelm Melloh, Salmünster, und  
Helmut Hoffmann, Steinau/Kr. Schlüchtern (Deutschland), sind als Erfinder genannt worden

1

Es sind Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, die aus Mischungen von kationaktiven Verbindungen mit nichtionischen Substanzen bestehen. Diese Mittel, die sich in jedem gewünschten Mischungsverhältnis und praktisch jeder Konzentration zu klaren wäßrigen Lösungen lösen lassen, weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf, so z. B. insbesondere ein schlechtes Schaumvermögen, eine schlechte Versprühbarkeit zu trockenen Pulvern sowie teilweise eine stark verminderte Desinfektionswirkung.

Es ist ferner bekannt, kationaktive Verbindungen, z. B. germicid-wirksame quaternäre Ammoniumverbindungen, mit waschaktiven Ampholyten – d. h. Verbindungen, die sich je nach pH-Wert der Lösung entweder kationisch oder anionisch verhalten – zu kombinieren. Dabei werden klare Lösungen erzielt, doch müssen hierzu bestimmte pH-Bereiche eingehalten werden.

Es wurden auch schon Wasch- und Reinigungsmittel aus anionaktiven sulfatierten oder sulfonierten Tensiden, insbesondere Fettalkoholderivaten, beschrieben, welche unterstöchiometrische Mengen von kationaktiven Verbindungen, insbesondere quaternäre Ammoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen bis zu einem Gehalt von 30 %, bezogen auf die waschaktive Substanz, enthalten. Trotzdem in diesen Waschmitteln der kationaktive Anteil nur in unterstöchiometrischer Menge enthalten sein darf, handelt es sich bei den bekannten Beispielen solcher Mittel um trübe Lösungen, Pasten, Pulver, Seifen oder dergleichen. Klarflüssige wäßrige Lösungen können bei Mischung der genannten Verbindungen in den angegebenen Mischungsverhältnissen in aller Regel nicht erhalten werden, da die anionaktiven und kationaktiven Bestandteile unter Bildung unlöslicher Verbindungen miteinander reagieren, wobei ein Teil der waschaktiven Substanz verlorengeht. Dieser Sachverhalt ist auch als Grund dafür anzusehen, daß derartige Waschmittel lediglich einen unterstöchiometrischen An-

2

teil an kationaktiven Substanzen aufweisen sollen, da andernfalls, d. h. bei Zugabe stöchiometrischer Mengen an kationaktiven Bestandteilen, infolge der eintretenden Reaktion die waschaktive Substanz vollständig ausgefällt und damit unwirksam würde.

Klare Lösungen geringfügig höherer Konzentration aus Mischungen von kationaktiven mit waschaktiven anionischen Substanzen können in einigen Fällen bei Mischung hoher Gehalte nichtionischer waschaktiver Verbindungen erhalten werden, wozu es jedoch der Zugabe von mindestens 50 %, vorzugsweise jedoch 80 % nichtionischer Bestandteile bedarf, bei denen es sich um bekanntermaßen stark solubilisierend wirkende Stoffe, wie z. B. hochäthoxylierte Fettalkohole oder Nonylphenolpolyglykoläther, handelt. In den bekannten Mitteln dieser Art sind als anionaktive waschaktive Substanz sulfatierte oder sulfonierte Verbindungen vorgesehen, wobei sich der ionenbildende Restgehalt in der Gesamtmenge zudem auf eine große Menge kationaktiver Substanz und eine geringe Menge anionaktiver waschaktiver Substanz verteilt. Die klare Löslichkeit dieser Mischungen beruht auf der stark solubilisierenden Wirkung der in großem Überschuß vorliegenden nichtionischen Bestandteile, welche die infolge des einseitigen Mischungsverhältnisses ionenbildenden Substanzen verhältnismäßig geringe Menge unlösliche Substanz in Lösung halten. Selbst bei solchen Mitteln ist jedoch zur Erzielung klarer Lösungen häufig eine Zugabe von Alkoholen erforderlich, was wiederum mit Nachteilen verschiedener Art verbunden ist.

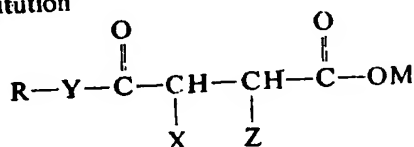
Im Rahmen des Vorbekannten können selbst bei Mischung großer Mengen anionaktiver Bestandteile mit sehr geringen Mengen kationaktiver Substanzen, beispielsweise in einem Verhältnis von 100 bis 1000 : 1, klarflüssige Lösungen in höheren Konzentrationen nicht erhalten werden, weshalb derartige Mischungen lediglich

zur Herstellung von Pasten, Seifen, Syn... oder Pulvern Verwendung finden.

Die Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Veredlung von Textilien unter Verwendung von Flotten, in welchen waschaktive, anionaktive sowie kationaktive Substanzen in Mischung enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, daß klarflüssige Flotten verwendet werden, welche anionische Substanzen mit mindestens zwei Ionenladungen und kationaktive Substanzen bis zu einem dem Ausdruck  $\frac{n-1}{m}$  entsprechenden Molverhältnis enthalten, worin  $n$  die Zahl der negativen Ionenladungen pro Molekül anionischer Verbindung und  $m$  die Zahl der positiven Ionenladungen pro Molekül kationischer Verbindung bedeuten.

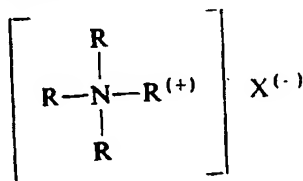
Entsprechend dieser Erfindung können beispielsweise bei Verwendung einer bifunktionellen anionaktiven waschaktiven Substanz quaternäre Ammoniumverbindungen bis zu einem Molverhältnis 1 : 1 zugesetzt werden, während bei Verwendung trifunktioneller anionaktiver waschaktiver Substanzen ein Zusatz bis zu einem Molverhältnis 1 : 2 möglich ist, ohne die Löslichkeit der Mischungen zu beeinträchtigen. In Einzelfällen können auch kationaktive Verbindungen in einer über die vorstehenden Verhältnisse hinausgehenden Menge zugesetzt werden, nämlich dann, wenn die sich durch die Reaktion ergebenden Verbindungen eine ausreichende Löslichkeit besitzen.

Als bifunktionelle anionaktive waschaktive Substanzen kommen beispielsweise Sulfobernsteinsäurederivate der Konstitution



in Betracht, worin R einen Alkylrest mit mindestens 6 C-Atomen, Y ein  $\text{CH}_2$ -Gruppen sowie in der Regel O, N, S oder andere Heteroatome enthaltendes Bindeglied, X = H oder  $\text{SO}_3\text{M}$ , Z = H oder  $\text{SO}_3\text{M}$  und M ein beliebiges Kation, z. B. Metall, Amin, Alkanolamin oder Ammonium, bezeichnen. Darüber hinaus können jedoch auch Sulfofettsäuren, beispielsweise  $\alpha$ -Sulfofettsäuren, sowie Verbindungen mit zwei Sulfogruppen, Verbindungen mit einer Sulfogruppe und einer Carboxylgruppe sowie Verbindungen mit zwei Carboxylgruppen im Molekül und weiterhin Phosphorsäuren mit einem Alkylrest und zwei Säurefunktionen, Alkylphosphorsäureester mit zwei Säurefunktionen sowie eine Reihe weiterer Verbindungen Verwendung finden.

Als kationaktive Verbindungen kommen ganz allgemein die sogenannten «Oniumverbindungen», d. h. Phosphonium-, Ammonium-, Sulfonium- und Pyridiniumverbindungen, in Betracht. Besonders vorteilhaft finden wegen ihrer weiten Verbreitung und ihrer günstigen Herstellbarkeit die quaternären Ammoniumverbindungen der Struktur



Anwendung, worin X ein beliebiges Anion, beispielsweise  $\text{HSO}_4^-$ , ein Halogen-Anion, das Saccharinat-

anion, Phthalimidatanion oder einen anderen anionischen Rest, beispielsweise den Rest eines sauren Sulfimids, bezeichnet und worin mindestens ein R aus einem längerkettigen Alkylrest von  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{22}$  und darüber bestehen sollte.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mittel verhalten sich wie eine anionische Verbindung, d. h. sie können ohne weiteres mit nichtionischen Verbindungen und üblichen Waschmittelzusätzen, wie z. B. Phosphaten, Silikaten, anorganischen Salzen und dergleichen, vermischt werden. In der Regel können sie auch mit bestimmten monofunktionellen anionischen Verbindungen ohne Ausfällung unlöslicher Bestandteile vermischt werden.

Darüber hinaus können im erfindungsgemäßen Verfahren mit diesen Mitteln allgemein als unlöslich geltende Verbindungen in Lösung gebracht werden. Wird z. B. ein in 40 % iger wäßriger Lösung schwerlösliches Sulfobernsteinsäureprodukt mit einem Mol Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid pro Mol Sulfobernsteinsäureverbindung vermischt, so erhält man eine 40 % ige trübe Paste, die erst beim weiteren Verdünnen mit Wasser klar löslich wird. Das Sulfobernsteinsäurederivat allein hätte sich in diesem Falle gleich verhalten. Dagegen erhält man bei Vermischen von 1 Mol eines 40 % igen in Wasser klar löslichen Sulfobernsteinproduktes mit 1 Mol eines wasserunlöslichen quaternären Ammoniumsalzes, beispielsweise Alkyldimethylbenzylammoniumsaccharinat, eine klare wäßrige Lösung von über 40 % bis zu unendlicher Verdünnung.

Der Vorteil der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mittel besteht insbesondere darin, daß sie einerseits auch in höheren Konzentrationen klar löslich sind und daß trotz ihres anionischen Verhaltens die Eigenschaften der in ihnen enthaltenen kationischen Bestandteile in vollem Umfang erhalten bleiben. Darüber hinaus wird bei Verwendung von Oniumverbindung der vorstehend beschriebenen Art als kationischer Zusatz die Viskosität wesentlich erhöht, so daß zum Beispiel auch Lösungen mit Gehalten von 10 oder 5 % waschaktiver Substanz noch eine hohe Viskosität aufweisen. Weiterhin wird ohne erhebliche Beeinträchtigung der Reinigungs- beziehungsweise Waschkraft und des Schaumvermögens die Netzkraft sowie das Kalkseifendispergiervermögen in erheblichem Umfang erhöht. Es hat sich auch gezeigt, daß die sich aus der elektrostatischen Aufladung von Gewebe ergebende Rückverschmutzung nach Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel erheblich vermindert wird.

Entsprechend diesen hervorragenden Eigenschaften erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren eine außerordentlich vielseitige Anwendung, wobei insbesondere hervorzuheben ist, daß die gewissen quaternären Ammoniumverbindungen innewohnende desinfizierende und antimykotische Wirkung in den Mischungen nicht beeinträchtigt wird. Dementsprechend eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren hervorragend zum desinfizierenden Reinigen, Waschen und Spülen. Darüber hinaus können nach der Erfindung beispielsweise Natur- und Synthesefasern hydrophobiert oder antistatisch gemacht werden.

Nachstehend werden anhand einiger Ausführungsbeispiele einige Wirkungen und Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise erläutert, wobei in einem Nachtrag anschließend an Beispiel 4 die zur Überprüfung der Erfindungsdefinition erforderlichen Angaben zusammengestellt sind:

1. Verträglichkeit quaternäre Ammoniumverbindungen mit anionaktiven Tensiden. Zum Einsatz gelangten jeweils wäßrige Lösungen der anionaktiven Tenside mit 20 % waschaktiver Substanz, denen bis zu

20 %, bezogen auf waschaktive Substanz, quaternäre Ammoniumverbindung zugemischt wurde. Die Versuche Nr. I und II sind Vergleichsversuche.

Nr.	anionaktives Tensid	Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid	Alkyldimethylbenzylammoniumsaccharinat
I	Laurylalkoholdiglykoläthersulfat, Na-Salz	trüb	leicht trüb
II	Laurylalkoholsulfat Triäthanolaminsalz	trüb	trüb
III	Laurylalkoholtriglykoläthersulfobornsteinsäureester, Na-Salz	klar	klar
IV	Laurylalkoholdiglykoläthersulfobornsteinsäureester, Na-Monoäthanolamin-Salz	klar	klar

2. Bakterizide Wirkung: In einer wäßrigen Lösung von Lauryltrimethylammoniumsulfobornsteinsäureester, Na-Salz, mit 12 % Gehalt an waschaktiver Substanz wurden jeweils 1 % quaternärer Produkte gelöst. Der Gehalt an quaternärer Substanz, bezogen auf die waschaktive Substanz, betrug also jeweils etwa 9 %, bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels 1 %.

Getestet wurde gegen *S. Aureus* nach der Rundfilter-Methode. Ergebnis:

Reinigungsmittel mit 1 %	Hemmung des Wachstums Zone 1	Zone 2
Alkyldimethylbenzylammoniumsaccharinat	7	7
Alkyltrimethylammoniumsaccharinat	3	3
Alkyldimethylbenzylammoniumphthalimidat	7	7
ohne Zusatz	0	0

3. Für eine desinfizierende Textilbehandlung eignet sich folgende Waschflotte:

15 Teile Lauryltrimethylammoniumsulfobornsteinsäureester, Natriumsalz

5 Teile Fettsäure-Diäthanolamid

5 Teile Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid

75 Teile Zuschläge (Wasser, Salze)

4. Für eine antistatische und weichmachende Textilbehandlung kann folgende Waschflotte verwendet werden:

15 Teile Fettsäure-Monoäthanolamid-Sulfobornsteinsäureester, Natrium-Salz

10 Teile Alkylhydroxyäthylimidazoliumchlorid

75 Teile Zuschläge (Wasser, Salze)

Für die Beispiele 3 und 4 soll das Flottenverhältnis zwischen 1 : 5 und 1 : 20 und die WAS-Konzentration zwischen 0,1 und 0,5 % liegen. Die Verfahren sind in gleicher Weise sowohl zur Behandlung von Natur- als auch zur Behandlung von Kunstfasern und Kunstfasergewebe geeignet.

Zusammenstellung der Eigenschaften der Verbindungen

#### Zu Beispiel 1

a) Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid: einfach positiv geladen durch Chlorabspaltung: Molekulargewicht 560.

b) Alkyldimethylbenzylammoniumsaccharinat: einfach positiv geladen durch Abspaltung des Saccharin-anions: Molekulargewicht 560.

c) Laurylalkoholdiglykoläthersulfat: einfach anionaktiv an der Sulfatgruppe: Molekulargewicht 390: mit a) und b) nicht mischbar.

d) Laurylalkoholsulfat: einfach anionaktiv an der Sulfatgruppe: Molekulargewicht 430: mit a) und b) nicht klarlöslich mischbar.

e) Laurylalkoholtriglykoläthersulfobornsteinsäureester: zweifach anionaktiv an der Sulfogruppe und der Carboxylgruppe der Sulfobornsteinsäure: Molekulargewicht 550: mit a) und b) bis zu einem Molverhältnis von 1 : 1 klar löslich mischbar.

f) Laurylalkoholdiglykoläthersulfobornsteinsäureester: zweifach anionaktiv wie e): Molekulargewicht 560: mit a) und b) bis zu einem Molverhältnis von 1 : 1 klarlöslich mischbar.

#### Zu Beispiel 2

g) Lauryltrimethylammoniumsulfobornsteinsäureester: zweifach anionaktiv an der Sulfo- und einer Carboxylgruppe der Sulfobornsteinsäure: Molekulargewicht 550.

h) Alkyldimethylbenzylammoniumsaccharinat: siehe Ziffer b): mit g) bis zu einem Molverhältnis von 1 : 1 klarlöslich mischbar.

i) Alkyltrimethylammoniumsaccharinat: einfach positiv geladen durch Abspaltung des Saccharinatanions: Molekulargewicht 480: mit g) in einem Molverhältnis bis zu 1 : 1 klarlöslich mischbar.

k) Alkyldimethylbenzylammoniumphthalimidat: einfach positiv geladen durch Abspaltung des Phthalimidat-anions: Molekulargewicht 510: mit g) bis zu einem Molverhältnis von 1 : 1 klarlöslich mischbar.

#### Zu Beispiel 3

l) Lauryltrimethylammoniumsulfobornsteinsäureester: siehe Ziffer g).

m) Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid: siehe Ziffer a): Mischungsmolverhältnis bis zu 1 : 1.

#### Zu Beispiel 4

n) Fettsäure-monoäthanolamid-sulfobornsteinsäureester: zweifach anionaktiv an der Sulfo- und einer Carboxylgruppe der Sulfobornsteinsäure: Molekulargewicht 470.

o) Alkylhydroxyäthylimidazoliumchlorid: einfach positiv geladen durch Abspalten des Chloranions: Mole-

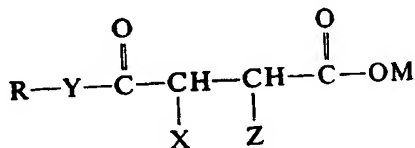
lsgewicht 370: klarlöslich mischbar ( ) bis zu einem Molverhältnis von 1 : 1.

### PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Veredelung von Textilien unter Verwendung von Flotten, in welchen waschaktive anion- 5 tative sowie kationaktive Substanzen in Mischung enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, daß klarflüssige Flotten verwendet werden, welche anionische Substanzen mit mindestens zwei Ionenladungen und kationische 10 Substanzen bis zu einem Ausdruck  $\frac{n-1}{m}$  entsprechenden Molverhältnis enthalten, worin n die Zahl der negativen Ionenladungen pro Molekül anionischer Verbindung und m die Zahl der positiven Ionenladungen pro 15 Molekül kationischer Verbindung bedeuten.

### UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als waschaktive anionaktive Substanzen 20 Sulfobernsteinsäureprodukte der Konstitution



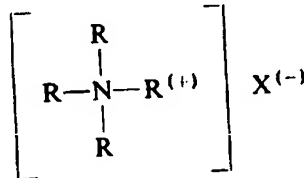
Verwendung finden, worin R einen Alkylrest mit mindestens 6 C-Atomen, Y ein CH<sub>2</sub>-Gruppen und gegebenenfalls O, N, S oder andere Heteroatome enthaltendes Bindeglied, X = H oder SO<sub>3</sub>M, Z = H oder SO<sub>3</sub>M und M ein beliebiges Kation, zum Beispiel Metall, Amin, Alkanolamin oder Ammonium, bezeichnen, wobei eines 25 der Symbole X oder Z SO<sub>3</sub>M bedeutet.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als waschaktive anionaktive Substanz 30

Sulfofettsäuren, beispielsweise  $\alpha$ -Sulfofettsäuren, Verbindungen mit zwei Sulfo- , einer Sulfogruppe und einer Carboxylgruppe oder mit zwei Carboxylgruppen im Molekül, Phosphonsäuren mit einem Alkylrest und zwei Säurefunktionen oder Alkylphosphorsäureester mit zwei Säurefunktionen Verwendung finden.

3. Verfahren nach Patentanspruch oder einem der Unteransprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als kationaktive Verbindungen die sogenannten Oniumverbindungen, das heißt Phosphonium-, Ammonium-, Sulfonium- und Pyridiniumverbindungen, Verwendung 10 finden.

4. Verfahren nach Patentanspruch oder einem der Unteransprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als kationaktive Verbindungen quaternäre Ammoniumverbindungen der Struktur 15



Anwendung finden, worin X ein beliebiges Anion, beispielsweise HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ein Halogen-Anion, das Saccharinatanion, das Phthalimidatanion oder einen anderen anionischen Rest, beispielsweise den Rest eines sauren Sulfimids, bezeichnet und worin mindestens ein R aus einem längerkettigen Alkylrest von C<sub>1</sub> bis C<sub>22</sub> und darüber besteht. 25

REWO Chemische Fabrik GmbH  
Vertreter: Patentanwaltsbüro Eder & Cie., Basel

### Entgegengehaltene Schrift- und Bildwerke

Französische Patentschrift Nr. 1 061 166  
Luxemburgische Patentschrift Nr. 31 614  
USA-Patentschriften Nrn. 2 528 379, 2 528 380 35